

# 高分解能 X 線回折法による GaAs 基板上のフッ化物薄膜結晶の評価

正木 宏和<sup>a)</sup>・前田 幸治<sup>b)</sup>・境 健太郎<sup>c)</sup>・尾関 雅志<sup>d)</sup>・鈴木 秀俊<sup>e)</sup>

## Structure Analysis of Fluoride Crystal on GaAs by High-Resolution X-ray Diffractometry

Hirokazu MASAKI, Kouji MAEDA, Kentaro SAKAI, Masashi OZEKI, Hidetoshi SUZUKI

### Abstract

The crystal structure of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  films ( $x=0.3\sim 0.7$ ) grown on GaAs(001) by molecular beam epitaxy was studied. The composition of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  film was changed by  $\text{SrF}_2$  cells temperature. The film thickness were 100 to 300 nm. The lattice constants of  $\langle 001 \rangle$  and  $\langle 110 \rangle$  direction of the films were determined by rocking curve measurement, the (004) and (224) reciprocal lattice maps by the high resolution X-ray diffractometry. The lattice constants of both directions increased as the  $\text{SrF}_2$  composition increasing. The lattice constant of the films which was expected for the 0.1% lattice mismatched could be measured.

**Keywords:** HRXRD, Reciprocal lattice map, MBE, Epitaxial grown

### 1. はじめに

シリコンの大規模集積回路(LSI)は現代のエレクトロニクスを代表するデバイスと言われている。現在半導体素子の大部分は、LSI を中心とするシリコンベースの半導体である。この原因の1つは、シリコン結晶の優れた物性があるからである。その中でも特にシリコン結晶上に形成される $\text{SiO}_2$ 膜ならびに $\text{SiO}_2$ とSi結晶との界面の優れた物性が重要な役割を果たしている。金属/絶縁膜/半導体構造、いわゆるMIS構造は、論理回路の基本であり、このMIS構造においてシリコン上に形成された絶縁膜の多くは、極めて優れた性質を示す。

しかし、シリコンではできないこと、困難なことも多くあり、そのための素子材料として、GaAsに代表されるIII-V族化合物半導体が重要である。III-V族化合物半導体の特徴は、高い電子移動度と高い発光効率である。光デバイスではヘテロ接合が利用され、実際に、DVDなどのレーザー用途、LED用途、携帯電話などの電子デバイス用途などに数多く用いられている。しかし、GaAs LSIの開発に多くの研究が行われたにも関わらず成功していない。これにはいくつかの理由が考えられるが、GaAsに対して

実用化に耐える金属/絶縁膜/半導体構造ができていないことが大きいと考えられる。

実際、GaAs基板と絶縁膜との界面には多量の界面欠陥が存在し、GaAsMIS構造では、反転層、蓄積層の形成が非常に難しいとされている。界面欠陥はダングリングボンド密度などに関連が深いので格子整合させることは重要である。そこで、絶縁体であるフッ化物混晶の組成比を変えることによりGaAs基板と格子定数の近い絶縁体薄膜結晶をエピタキシャル成長すると、界面での欠陥の減少が期待できるのではないかと考えられた<sup>1)2)</sup>。

本研究では、分子線エピタキシャル法によって作製した $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2/\text{GaAs}$ の試料に対して、高分解能X線装置(HRXRD)により、 $\omega$ - $2\theta$ 測定、逆格子マッピング測定を行うことにより、フッ化物組成 $x$ を変化させた時の膜の格子定数や配向性などについて評価することを目的として研究を行った。

### 2. 実験方法

試料はGaAs(001)基板の上に成長温度 $600^\circ\text{C}$ で膜厚100~300nmの $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ 層をMBE法により成長させた。 $\text{CaF}_2$ セル温度は $1200^\circ\text{C}$ 一定、 $\text{SrF}_2$ セル温度を $1110^\circ\text{C}\sim 1140^\circ\text{C}$ まで変えることで組成比を変化させた。

X線回折測定には、高分解能X線装置であるPANalytical X'Pert MRDを使用した。線源にはターゲット金属(Cu)から発生する特性X線を利用し、X線球管は、電圧45kV、

a) 電気電子工学専攻大学院生

b) 電気電子工学科准教授

c) 産学・地域連携センター准教授

d) 宮崎大学名誉教授

e) 宮崎大学 IR 推進機構 IRO 特任助教

電流 40mA を印加した。また、測定には、Ge4 結晶モノクロメータを入射光学系に設置し、受光光学系にも Ge モノクロメータを用いた。このような装置を用いることで  $K\alpha_1$  線が単色化した平行な光を作り出し、高分解能での測定が可能となる。X 線の波長は  $\lambda=1.54056$  (Å) である<sup>3,4)</sup>。今回の実験では、最初に、試料をステージに貼り付け、試料の高さを決めてから  $\Phi(\phi)$  軸、 $\Psi(\psi)$  軸、 $\Omega(\omega)$  軸を調整する軸立てを行った。その後、 $\omega-2\theta$  測定、逆格子マッピング測定を行った。 $\omega-2\theta$  測定を行うときに GaAs 004 の非常にピーク強度が強い部分を測定する場合は、入射光学系に  $1/2^\circ$  スリットを入れることにより強度を低減した。また、アッテネーターが自動に入り強度を調整している。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 c 軸方向の格子定数

図1には GaAs004 付近の  $\omega-2\theta$  測定による X 線回折図を示す。CaF<sub>2</sub> 単体と SrF<sub>2</sub> 単体の試料もあわせて載せている。66.05 度に基板の GaAs 004 からのピークが現れた。

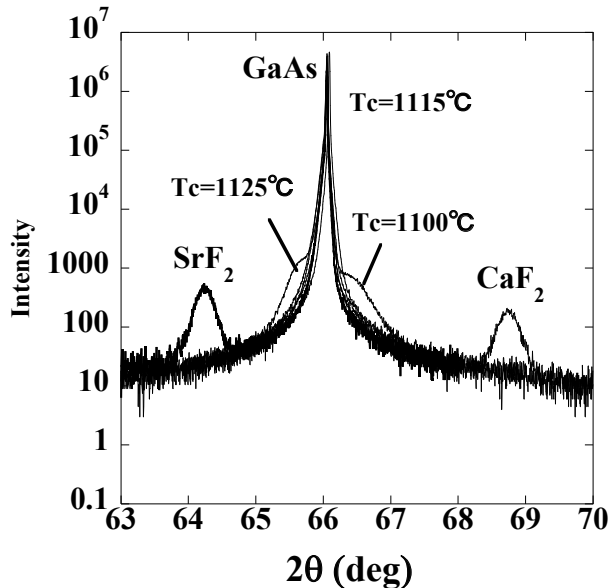


図1. Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>/GaAs 試料のGaAs004付近の  $\omega-2\theta$  測定によるX線回折図.

例えばSrF<sub>2</sub>セル温度 (Tc) が1100°Cのものは、66.42 (deg) に、1125°Cのものは、65.64(deg) にCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>薄膜の (004) からのピークがあらわれた。これらのピークから求めたc 軸方向の格子定数( $a_{\perp}$ )は、GaAsが5.654 Åであるのに対し、混晶薄膜はそれぞれ5.626 Å、5.685 Åとなった。SrF<sub>2</sub>セル温度が1115°Cの試料では、CaSrF<sub>2</sub>混晶のピークがGaAs基板のピークと重なり観測することができなかった。SrF<sub>2</sub>セル温度を上げるにつれこれらのピークは高角側から低角側に移動していることが分かる。これよりSrF<sub>2</sub>セル温度が上

昇することでSr比が増加して増加して  $a_{\perp}$  が大きくなることが分かった。

図2にTc = 1120°C、膜厚2486 Åの(004)対称反射逆格子マッピング測定結果を示す。横軸と縦軸はQ<sub>x</sub>とQ<sub>y</sub>で、単位はReciprocal Lattice Unit(rlu)である。Q<sub>x</sub>およびQ<sub>y</sub>は逆格子軸であり、Q<sub>x</sub>は結晶方位軸[hk0]と平行、Q<sub>y</sub>は[001]と平行である<sup>4)</sup>。

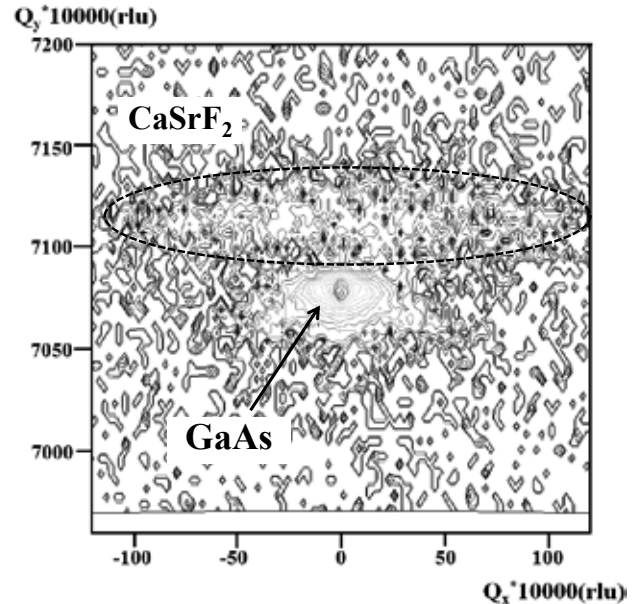


図2. Tc=1120°C、膜厚 2486 Åの(004)対称反射逆格子マッピング測定結果.

最も強度の強い  $(Q_x, Q_y) = (0, 7080)$  (rlu) のピークは GaAs 基板からのものであり、 $(Q_x, Q_y) = (1, 7115)$  (rlu) を中心に広がって観測されたピークはCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>膜からのものである。

測定した逆格子マップより  $a_{\perp}$  を求めることができる。格子定数は、逆格子マップに変換する前の測定結果より  $\omega-2\theta$  スキャンと  $\omega$  スキャンの強度分布の中心の値をそれぞれ読み取り、Eq.1とEq.2、Eq.3を用いることで、格子面間隔を算出することにより求めた<sup>5)</sup>。

$$Q_x = \frac{2}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \cos \left( \frac{2\theta}{2} - \omega \right) = \frac{1}{\lambda} (\cos \omega + \cos(2\theta - \omega)) \quad (1)$$

$$Q_y = \frac{2}{\lambda} \sin \frac{2\theta}{2} \cos \left( \frac{2\theta}{2} - \omega \right) = \frac{1}{\lambda} (\sin \omega + \sin(2\theta - \omega))$$

$$d_{hk0} = \frac{1}{Q_x} \quad (2)$$

$$d_{00l} = a_{\perp} = \frac{1}{Q_y} \quad (3)$$

(004)対称反射逆格子マップ測定により、 $\omega$ - $2\theta$ 測定では判別することのできなかった $a_{\perp}$ が5.668Åである0.08%まで格子整合した試料の薄膜の信号を読み取り $a_{\perp}$ を求めることができた。また、 $\omega$ - $2\theta$ 測定と逆格子マップ測定から求めた $a_{\perp}$ は0.01~0.2%程度で一致し、どちらの測定からも精度よく決められることが分かった。

### 3.2 a軸方向の格子定数

図3にTc=1120°C、膜厚2486Åの(224)非対称反射逆格子マッピング測定結果を示す。横軸と縦軸はQxとQyである。図中には原点方向を矢印で示してある。

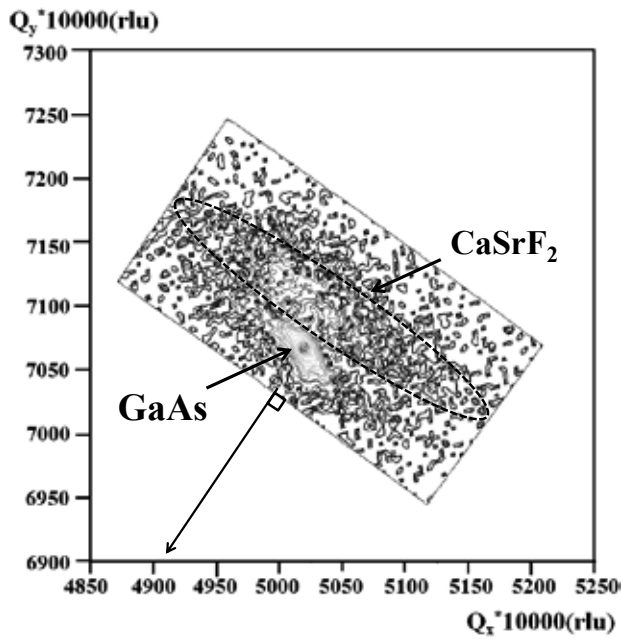


図3. Tc=1120°C、膜厚 2486Åの(224)非対称反射逆格子マッピング測定結果。

最も強度の強い (Qx,Qy) = (5015, 7070) (rlu) のピークはGaAs基板からのものであり、そのピークの右上に広がって観測された (Qx,Qy) = (-5097, 7164) (rlu) のピークはCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>膜からのものである。この測定より薄膜の面と平行方向のa軸の格子定数( $a_{\parallel}$ )を求めた。 $a_{\parallel}$ を求める際に、後に3.4で述べる膜のc軸の傾きについては、膜の傾きがない状態に補正し、計算した。その結果、混晶膜で $a_{\parallel}$ も $a_{\perp}$ と同じくSrF<sub>2</sub>セル温度が上昇するにつれ大きくなっていく傾向がみられた。さらに $a_{\parallel}$ は $a_{\perp}$ と近い値を示した。

### 3.3 結晶の緩和状態の評価

混晶試料の組成を以下のEq.4とEq.5とVegard則のEq.6より求めた<sup>6),7),8)</sup>。ここで $C_{11}$ と $C_{12}$ は弾性定数を表す。SrF<sub>2</sub>の弾性定数は $C_{11}$ が $1.288 \times 10^{12}$  (dyn/cm<sup>2</sup>)、 $C_{12}$ が $4.748 \times 10^{11}$  (dyn/cm<sup>2</sup>)<sup>9)</sup>である。CaF<sub>2</sub>の弾性定数は $C_{11}$ が $1.644 \times 10^{12}$  (dyn/cm<sup>2</sup>)、 $C_{12}$ が $4.470 \times 10^{11}$  (dyn/cm<sup>2</sup>)<sup>10)</sup>とい

う値で計算した。

$$a_{\perp} = a_{\parallel} + \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11}} (a_{CaSrF_2} - a_{\parallel}) \quad (4)$$

$$C_{11} = xC_{11SrF_2} + (1-x) \cdot C_{11CaF_2} \quad (5)$$

$$C_{12} = xC_{12SrF_2} + (1-x) \cdot C_{12CaF_2}$$

$$a_{CaSrF_2} = xa_{SrF_2} + (1-x) \cdot C_{CaF_2} \quad (6)$$

Eq.6のVegard則よりGaAs基板に整合する混晶膜の理想のSr組成 $x$ は0.566であると計算された。

求めた各試料の組成を使って膜の歪みと緩和状態について調べた。図4は組成 $x$ と $c/c_0$ の関係を示す。横軸はSr組成 $x$ で、縦軸は $c/c_0$ で、 $c$ は実験から求めた $a_{\perp}$ 、 $c_0$ は計算で求めた完全に緩和したときの格子定数である。縦の点線はGaAs基板に整合するときのSr組成を示す。横の点線は $c/c_0=1$ に位置で、1に近いほど緩和していることを示す。また、図中にエラーバーを示す。このエラーバーは格子定数を求める際の逆格子マップのピークの誤差から計算し

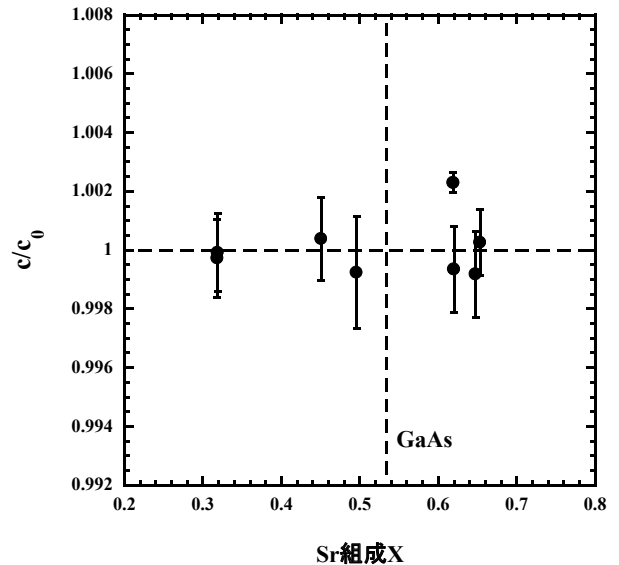


図4. 組成 X と c/c<sub>0</sub> との関係。

たものである。この図からはSr組成 $x < 0.566$ 、 $c/c_0 < 1$ ではa軸方向に伸張し、引っ張り歪みが生じていることが推測される。逆に、Sr組成 $x > 0.566$ 、 $c/c_0 > 1$ ではc軸

方向に伸張し、圧縮歪みとなっていると推測できる。エラーバーを考えるとほとんどの試料で  $c/c_0 = 1 \pm 0.001$  以内にあることが示された。これらの試料は転位などの欠陥が導入され緩和をおこなっていると思われる。ただし、 $c/c_0 = 1 \pm 0.001$  以内でない Sr 組成  $x = 0.619$  の混晶膜は格子整合する組成  $x = 0.566$  に近いことから、基板の影響を他の試料よりも大きく受けて歪みが大きい可能性がある。

### 3.4 混晶膜の結晶軸の傾きの評価

図5に  $T_c = 1100^\circ\text{C}$ 、膜厚  $1737\text{\AA}$  の(004)対称反射逆格子マッピング測定結果を示す。この時の  $x$  は 32%と計算されている。横軸と縦軸は  $Q_x$  と  $Q_y$  である。

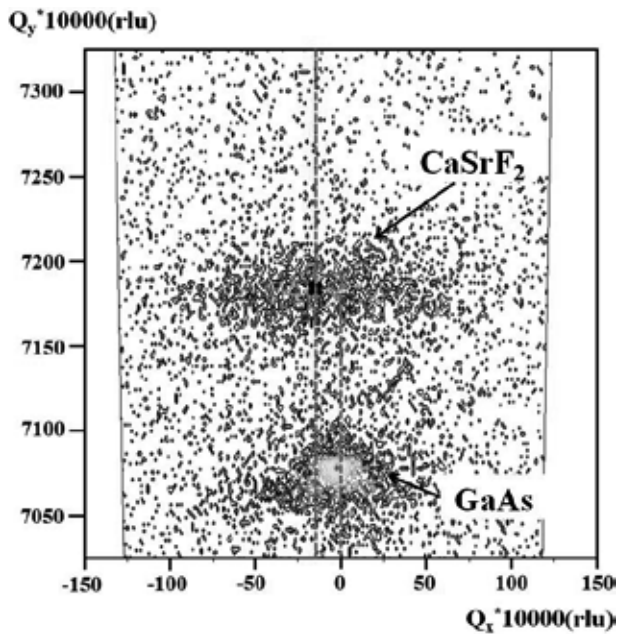


図5.  $T_c = 1100^\circ\text{C}$ 、膜厚  $1737\text{\AA}$  の(004)対称反射逆格子マッピング測定結果。

図5の最も強度の強い  $(Q_x, Q_y) = (0, 7075)$  (rlu) のGaAs基板と、 $(Q_x, Q_y) = (-18, 7164)$  (rlu) を中心に広がって観測された  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  膜で、中心の  $Q_x$  が一致していないことが分かる。これは散乱ベクトルが異なったためと思われる。混晶膜がGaAs基板上に傾いて成長していることが伺える。この傾きは他のほとんどの試料では観測されておらず、 $\text{SrF}_2$ セル温度  $1100^\circ\text{C}$  成長のものだけで見られた。

図6は同試料の(-2-24)非対称反射逆格子マッピング測定結果である。斜め方向の線は原点方向を示し、この線上に基板と膜のピークがあれば完全に緩和してエピタキシャル成長していることを表す。しかし、 $\text{SrF}_2$ セル温度  $1100^\circ\text{C}$  成長の膜だけ004逆格子マップと同様にピークの中心値は線上より左側に観測された。

対称と非対称反射逆格子マップから膜が傾いて成長していることが確認されたので、傾きの値を計算した。傾きの計算方法はGaAs基板と膜のピークのずれより  $Q_x$  と  $Q_y$

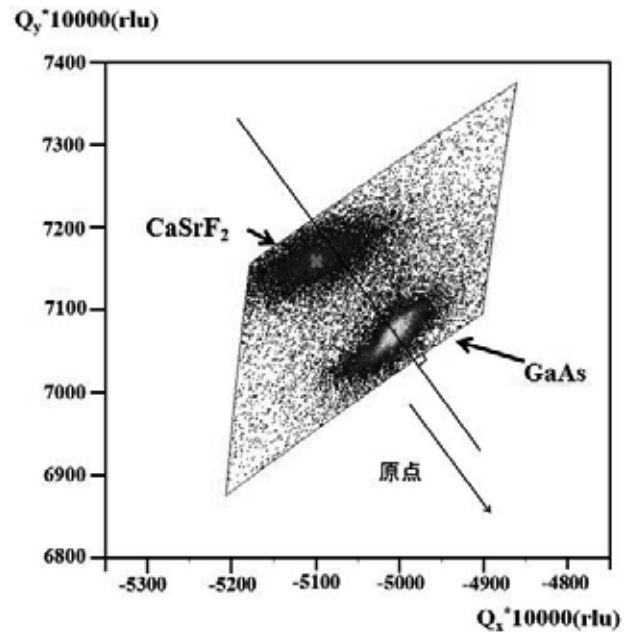


図6.  $T_c = 1100^\circ\text{C}$ 、膜厚  $1737\text{\AA}$  の(-2-24)非対称反射逆格子マッピング測定結果。

を決めて、 $\tan^{-1}(Q_y/Q_x)$  に代入する手法で行った。(004)対称反射逆格子マップよりGaAsと膜のずれは18 (rlu) であり、傾き  $\theta$  は  $0.144 \pm 0.040$  (deg) となった。(-2-24)非対称反射逆格子マップよりGaAsと膜のずれは25 (rlu) であり、これは、傾き  $\theta' = 0.163 \pm 0.013$  (deg) となった。これらの求めた傾き  $\theta$  と  $\theta'$  は誤差の範囲内で一致した。これらのことから、この混晶試料は基板に対し膜中の  $a_\perp$  軸が  $0.154^\circ$  傾いて成長している可能性があると考えられる。

### 3.5 結晶軸方向のばらつきによる結晶性の評価

混晶薄膜は  $Q_x$  方向に大きな広がりが観測された。これは散漫散乱と呼ばれこのような逆格子点の広がりは結晶軸のばらつきを表すもので結晶品質と関係している<sup>11)</sup>。測定した対称反射逆格子マップからばらつきの程度を見るために、 $Q_x$  方向の半値幅を求めた。半値幅はマップ上の最大値を通る  $Q_x$  方向の強度から求めた。図7に各混晶膜の半値幅と  $a_\perp$  の関係を示す。縦軸は半値幅 (rlu)、横軸は  $a_\perp$  ( $\text{\AA}$ ) である。グラフ中にある縦の点線はGaAsの格子定数を示す。また、 $\text{CaF}_2$  単体と  $\text{SrF}_2$  単体の含まれており、それぞれ格子定数は、 $5.4667$  ( $\text{\AA}$ )、 $5.7853$  ( $\text{\AA}$ ) である。 $\text{CaF}_2$  膜と  $\text{SrF}_2$  膜の半値幅はほぼ等しく、混晶膜の半値幅も同様な値で、約  $0.435^\circ$  の値を示した。混晶膜は  $\text{CaF}_2$  膜と  $\text{SrF}_2$  膜と同じような結晶軸のばらつきを持つことが言える。また、混晶膜の半値幅はGaAs基板の100倍程度ということも分かった。図7において、GaAsの格子定数に近づくに従って歪みの影響を受け半値幅が小さくなることを期待したが、そのような現象は見られなかった。

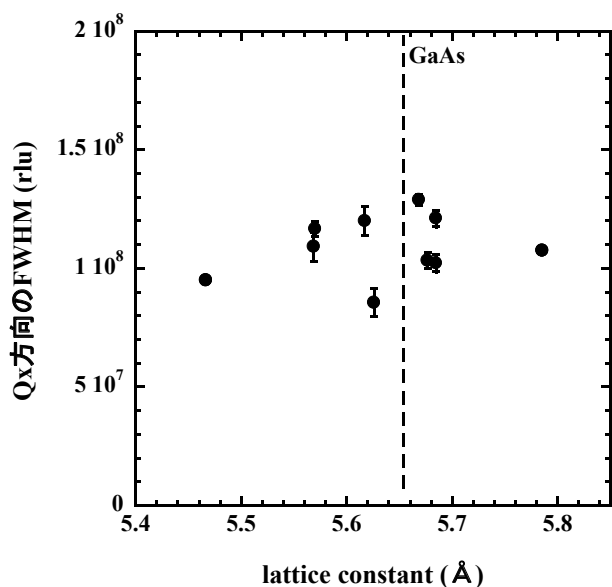


図7. CaSrF<sub>2</sub>膜の格子定数と半値幅の関係図.

#### 4. 結論

本研究では、MBE法で作製したCa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>/GaAs(001)の結晶構造を評価するためにHRXRDにより $\omega-2\theta$ 測定、(004)対称反射逆格子マッピング測定、非対称反射逆格子マッピング測定を行った。その結果、Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub>は<001>方向に配向して成長していることが確認された。SrF<sub>2</sub>セル温度が高くなるとともにSrの割合が増加し、 $a_{\perp}$ も大きくなることを示した。

$\omega-2\theta$ 測定と逆格子マップ測定から求めた $a_{\perp}$ はほぼ一致し、膜の格子定数を正確に求めることができた。また、逆格子マップ測定により $\omega-2\theta$ 測定では基板の $a_{\perp}$ に近くて求めることができなかった試料の $a_{\perp}$ を求めることができた。その結果、Sr組成を変えることで、基板と0.1%整合した膜の $a_{\perp}$ を測ることができた。

100~300nmの膜の場合には、混晶膜はほぼ緩和した状態で成長していることが分かった。Sr組成が32%で基板と大きく格子定数の異なる膜で、膜の結晶軸が0.154°ずれていることを見出した。ほとんどの混晶試料の結晶軸のばらつきは、CaF<sub>2</sub>膜とSrF<sub>2</sub>膜を単体で成長させたときと同等であることが分かり、逆格子マップ上の膜の半値幅は、GaAs基板の100倍程度ということも分かった。

#### 参考文献

- 1) 赤崎 勇: III-V族化合物半導体, 培風館, 1994.
- 2) 筒井 康吉: 宮崎大学工学部紀要, 第40号, p.35, 2011.
- 3) 生駒 俊明: 半導体材料の欠陥評価技術, サイエンスフォーラム, 1985.
- 4) S. Bhunia, T. Kawamura, Y. Watanabe, S. Fujikawa, J.

- Matsui, Y. Kagoshima, Y. Tsusaka, K. Uchida, N. Sugiyama, M. Furiya, S. Nozaki, H. Morisaki: "Real-time measurement of rocking curves during MOVPE growth of Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>P/GaAs", Solar Energy Materials & Solar Cells Vol.92, p1003, 2008.
- 5) 光永 徹, 紺谷 貴之: 薄膜 X 線測定法 基礎講座, リガクジャーナル, p.39(1),(2), 2008.
- 6) 稲垣 充: 平成 21 年度豊田工大修士論文, p.70, 2010.
- 7) 菊田 惺志: X 線回折・散乱技術 上, 東京大学出版学, 1992.
- 8) S. Shen, D. Zhang, X. Fan: "Tight-binding studies of crystalline. Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys", J. Phys, Condens. Matt, Vol.7, p.3529, 1995.
- 9) D. Gerlich: "Elastic Constants of Strontium Fluoride Between 4.2 and 300°K", Phys. Rev., Vol.136, p.1366, 1964.
- 10) 株式会社ニコンガラス事業所: フッ化カルシウム (螢石、CaF<sub>2</sub>) NICF シリーズ, 2005
- 11) M S. Goorsky, M. Meshkinpour, D C. Streit, T R. Block: "Reciprocal space mapping for semiconductor substrates and device heterostructures", Appl. Phys., Vol.28, p.92, 1995.